

日本国特許庁

特許協力条約に基づいて国際公開された日本語特許出願

出願番号 特願平 6 - 506631

(平成 6 年 9 月 1 日発行)

Int.Cl.⁵ 識別記号

H 01 L 29/28
33/00
H 05 B 33/26

部門(区分)7(2)
審査請求 未請求
予備審査請求 未請求

A1

(11) 国際公開番号

WO 94/06157

(43) 国際公開日

1994年3月17日 (17.03.1994)

(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01198
(22) 国際出願日 1993年8月26日(26. 08. 93)

(30) 優先権データ
特願平 4/230089 1992年8月28日(28. 08. 92) JP
特願平 5/129438 1993年5月31日(31. 05. 93) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
出光興産株式会社
(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JF)
〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
細川地剛(HOSOKAWA, Chishio)(JP/JF)
東 久雄(HIGASHI, Hisahiro)(JP/JF)
楠本 正(KUSUMOTO, Tadaashi)(JP/JF)
池田 淳(IKEDA, Kiyoshi)(JP/JF)
〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
出光興産株式会社内 Chiba, (JP)

(74) 代理人

弁護士 大谷 保(OHTANI, Tameo)
〒105 東京都港区虎ノ門5丁目10番13号
→ガタビル4階 Tokyo, (JP)

(81) 指定国
JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB,
GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

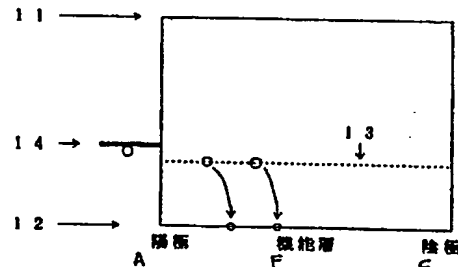
添付公開書類

国際調査報告書

(54) Title : CHARGE INJECTION ASSISTANT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称 電荷注入補助材及びそれを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子

A ... anode
F ... functional layer
C ... cathode



(57) Abstract

A charge injection assistant a trace of which is added to a functional layer such as a light-emitting layer of an electroluminescence device to improve the charge injection property of the device, and an organic electroluminescence device which contains this charge injection assistant, whose applied voltage is low, which operates with a high light-emission efficiency, and has a long service life. The assistant is used for organic electronic devices in which positive holes are injected into an organic functional layer for transferring positive holes from outside this functional layer, and is made of a stilbene derivative, a distyrylarylene derivative or a tristyrylarylene derivative. In the organic electroluminescence device containing the charge injection assistant described above, the ionization energy of this charge injection assistant is lower than that of the light emitting layer.

註 この公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係がありません。

BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

発光層などの機能層に微量添加することで、電荷注入性を高めうる電荷注入補助材、及び該電荷注入補助材を含有する印加電圧が低く、かつ発光効率が高い上、寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子が開示されている。

この電荷注入補助材は、正孔を輸送する有機機能層へその外部より正孔注入を行う有機電子素子において、該機能層に添加するスチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体又はトリスチリルアリーレン誘導体からなるものである。

また、上記有機エレクトロルミネッセンス素子は、上述の電荷注入補助材を含有し、かつ該電荷注入補助材のイオン化エネルギーが発光層のイオン化エネルギーより小さいことを特徴とするものである。

明 細 書

電荷注入補助材及びそれを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は新規な電荷注入補助材及びそれを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、電荷注入性を高めることが可能なスチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体又はトリスチルルアリーレン誘導体からなる電荷注入補助材、及び該電荷注入補助材を含有する印加電圧が低く、かつ発光効率が高い上、寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

背景技術

近年、有機電子素子である電子写真感光体、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子と略称することもある。）、有機トランジスタ、有機センサーなどにおいて、電極または電荷発生層より電荷を輸送する層へ、電荷を安定かつ効率よく注入できるものが望まれている。このように電荷を安定かつ効率よく注入できる素子として、P型光導電体層と支持基板の間にカーボンブラックを分散した正孔注入層を用いたもの（特公昭59-12848号公報）、電荷輸送層を2分割し電荷発生層側の電荷輸送層にジスチルル化合物を分散したポリマー層を構成し、電荷注入特性を向上させたもの（特開平3-157860号公報）などが挙げられる。しかし、これらの素子は、新たに一層を素子構成に加える必要があり素子の製造が複雑になっていた。

また、有機EL素子において、芳香族3級アミンからなる注入層を用いることにより、有機発光層への正孔注入の効率を挙げる技術

（特開昭63-285695号公報）が開示されている。しかし、この素子の電力変換効率や発光効率は十分に満足するものではなく、さらに素子の電力変換効率や発光効率を上げるため、より低電圧で駆動する素子が必要とされる。

また、有機EL素子において、正孔輸送材料であり、発光材であるスチルルアミン誘導体と電子輸送材であるオキサジアゾール誘導体を混合し発光層とする技術（特開平2-250292号公報）が開示されている。しかしながら、この技術においては、スチルルアミンからなる発光層に電子注入性を付与するためオキサジアゾール誘導体を混合したものであり、発光層（多くの場合、非スチルルアミン層である。）又は電子輸送層にスチルルアミンを微量添加することにより、電荷注入性を向上させるような電荷注入補助材の機能についてはなら開示されていない。

一方、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホストとして、これに微量量光物質をドープした有機発光層を有する素子（特開昭63-284692号公報）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホストとして、これにキナクリドン系色素をドープした有機発光層を有する素子（特開平3-255190号公報）が知られているが、これらのドーパントは電荷注入補助材としては作用しない。

発明の開示

そこで、本発明者らは、有機電子素子における発光層などの機能層に微量添加することにより、電荷注入性を高めうる電荷注入補助材を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、電子供与性を有するスチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体又はトリスチルルアリーレン誘導体が電荷注入補助材として有用であることを見出すと

もに、この電荷注入補助材を含有し、かつ発光層のエネルギーギャップが該電荷注入補助材のエネルギーギャップより大きな有機エレクトロルミネッセンス素子は印加電圧が低く、かつ発光効率が高い上、寿命が長いことを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、正孔を輸送する有機物からなる機能層へその外部層より正孔注入を行う有機電子素子において、該機能層に添加するスチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体又はトリスチルルアリーレン誘導体からなる電荷注入補助材を提供するものである。

また、本発明は、上記電荷注入補助材を含有し、該電荷注入補助材のイオン化エネルギーが発光層のイオン化エネルギーより小さいことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子をも提供するものである。

図面の簡単な説明

第1図は有機電子素子のエネルギーレベルを示す図、第2図は有機エレクトロルミネッセンス素子のエネルギーレベルを示す図である。第1図において、符号11は機能層の伝導レベル、12は機能層の価電子レベル、13は電荷注入補助材の価電子レベル及び14は陽極の仕事関数又は外部層の価電子レベルを示し、第2図において、符号21は発光層の伝導レベル、22は発光層の価電子レベル、23は電荷注入補助材の価電子レベル、24は陽極の仕事関数及び25は陰極の仕事関数を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の電荷注入補助材は、電荷を輸送する機能層に外部層より正孔を注入する際、同じ電界強度でより電荷注入性を向上させ、よ

り多くの電荷量を注入するために用いるものである。この電荷注入補助材の有機物からなる機能層への添加量は、好ましくは機能層の重量の19重量%以下、特に好ましくは0.05〜9重量%である。

したがって、電荷注入補助材は、電荷を輸送する材料、すなわち感光体においては電荷輸送材、有機EL素子においては発光材、有機トランジスタにおいては半導体とは別物であり、これら電荷を輸送する材料が主成分からなる上記機能層に添加して電荷注入性の向上を目的とする材料である。

また、機能層とは、正孔注入層、正孔輸送層、発光層や電子障壁層のように正孔を輸送または注入する機能を保有する層のことである。

ここで、電荷注入補助材の機能を第1図に基づいて説明する。

第1図は、有機電子素子のエネルギーレベルを示す図である。エネルギーレベル14から12へ正孔を注入する場合は、12と14のエネルギー差によるエネルギーレベル障壁を超えなくてはならない。今、ここに、13のレベルを有する電荷注入補助材を入れると、正孔がより易しく13のレベルに注入される。さらに、微量の電荷注入補助材が分散されているため、正孔が13のレベル内を移動するより12のレベルに移動することが優先される。これにより、電荷注入性は向上する。本発明の材料は、この電荷注入補助材機能が優れている。

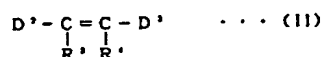
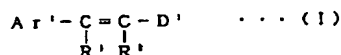
本発明の電荷注入補助材として用いられるスチルベン誘導体とは、少なくとも2つの芳香族環を有し、これら芳香族環をビニル基または置換されたビニル基により結合して構成された化合物であり、上記芳香族環またはビニル基のいずれかに電子供与性基を有するものである。

また、ジスチルアリレン誘導体とは、1つのアリレン基に2つの芳香族環がビニル基または置換ビニル基を介して結合した化合物であり、電子供与性基を有するものである。

さらに、トリスチルアリレン誘導体とは、1つの三価の芳香族環基に3つの芳香族環がビニル基または置換ビニル基を介して結合した化合物であり、電子供与性基を有するものである。

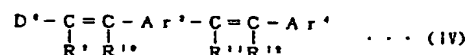
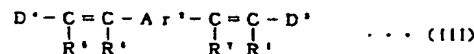
電子供与性基を分子骨格に有する前記誘導体において電子供与性基とは、好ましくは炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基および炭素数1~30の炭化水素基を有するアミノ基を示す。

本発明の上記誘導体において、特に好ましいものは下記一般式(I)~(VII)で表される化合物であり、(I)および(II)はスチルベン誘導体、(III)および(IV)はジスチルアリレン誘導体、(V)~(VII)はトリスチルアリレン誘導体を示す。

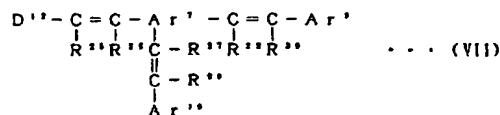
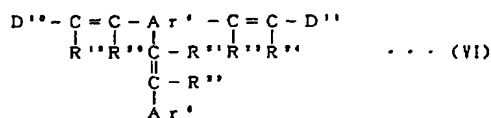
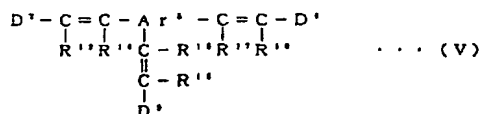


(式中、 Ar^1 は炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ水素原子、炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基を示し、 R^1 と R^2 及び R^2 と R^3 はそれぞれにおいてたがいに同一であっても異なってもよく、 $\text{D}^1 \sim \text{D}^3$ はそれぞれ電子供与性基で置換された炭素数6~20のアリール基、チエニル基、ビチエニル基又は炭素数10~30の縮合多環族基を示し、 D^2 及び D^3 はたがいに同一であ

ても異なってもよい。ここで、 Ar^1 及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ無置換でもよいし、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数7~10のアリールアルキル基又は炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。)



(式中の Ar^2 及び Ar^3 はそれぞれ炭素数6~20のアリレン基、チエニレン基又はビチエニレン基、 Ar^2 は炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ水素原子、炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及び $\text{R}^2 \sim \text{R}^3$ はそれぞれにおいてたがいに同一であっても異なってもよく、 $\text{D}^1 \sim \text{D}^3$ はそれぞれ電子供与性基で置換された炭素数6~20のアリール基、チエニル基、ビチエニル基又は炭素数10~30の縮合多環族基を示し、 D^1 及び D^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。ここで $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^3$ 及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ無置換でもよいし、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数7~10のアリールアルキル基又は炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。)



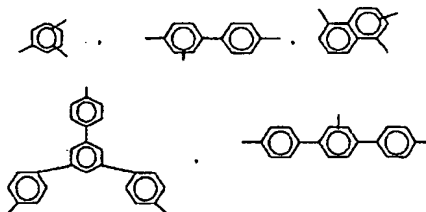
(式中、 $\text{Ar}^4 \sim \text{Ar}^5$ はそれぞれ炭素数6~24の三価の芳香族環基、 $\text{Ar}^4 \sim \text{Ar}^5$ はそれぞれ炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基を示し、 Ar^4 及び Ar^5 はたがいに同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ水素原子、炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^2$ 及び $\text{R}^2 \sim \text{R}^3$ はそれぞれにおいてたがいに同一であっても異なってもよく、 $\text{D}^1 \sim \text{D}^3$ はそれぞれ電子供与性基で置換された炭素数6~20のアリール基、チエニル基、ビチエニル基又は炭素数10~30の縮合多環族基を示し、 $\text{D}^1 \sim \text{D}^3$ 及び D^2 と D^3 はそれぞれにおいてたがいに同一であっても異なってもよい。ここで、 $\text{Ar}^4 \sim \text{Ar}^5$ 及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ無置換でもよいし、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数

7~10のアリールアルキル基又は炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。)

上記一般式(I)~(VII)における炭素数6~20のアリール基としては、好ましくはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、ターフェニル基、アントラニル基、トリル基、キシリル基、スチルベンよりなる一価の基などが挙げられる。

炭素数6~20のアリレン基としては、好ましくはフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、ターフェニレン基、ピレニレン基、スチルベンよりなる二価の基などが挙げられる。

炭素数6~24の三価の芳香族環基とは、好ましくは

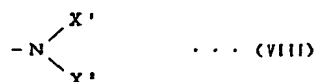


などが挙げられる。

また、上記置換基である炭素数6~20のアリールオキシ基としてはフェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ピレニルオキシ基などが挙げられ、炭素数1~10のアルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャルブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1~10のアルコキシ基として

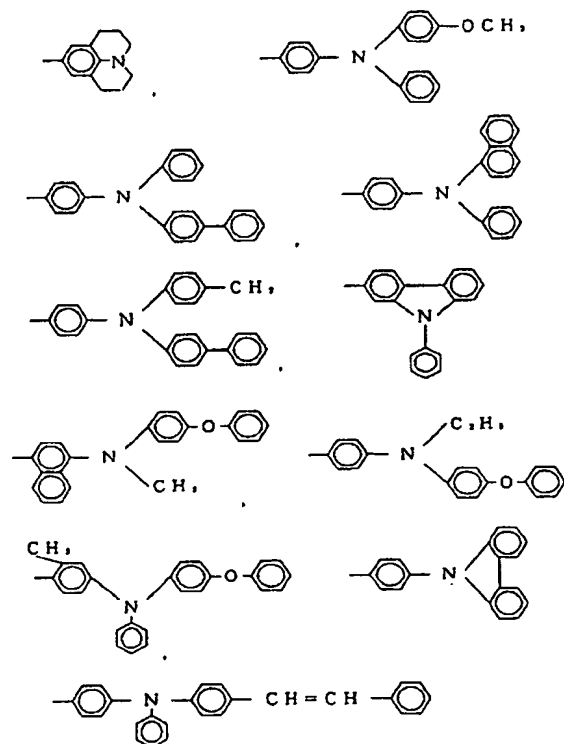
はメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ターシャルブトキシ基、ペンチルオキシ基などが挙げられ、炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジトリルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルビフェニルアミノ基などが挙げられる。

前記一般式(1)~(VII)におけるD'~D''は、電子供与性基で置換された炭素数6~20のアリール基、チエニル基、ピチエニル基又は炭素数10~30の複合多環族基である。ここで、電子供与性基とは、好ましくは炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、特に好ましくは炭素数1~30の炭化水素基を有するアミノ基が挙げられる。このアミノ基としては、一般式(VIII)

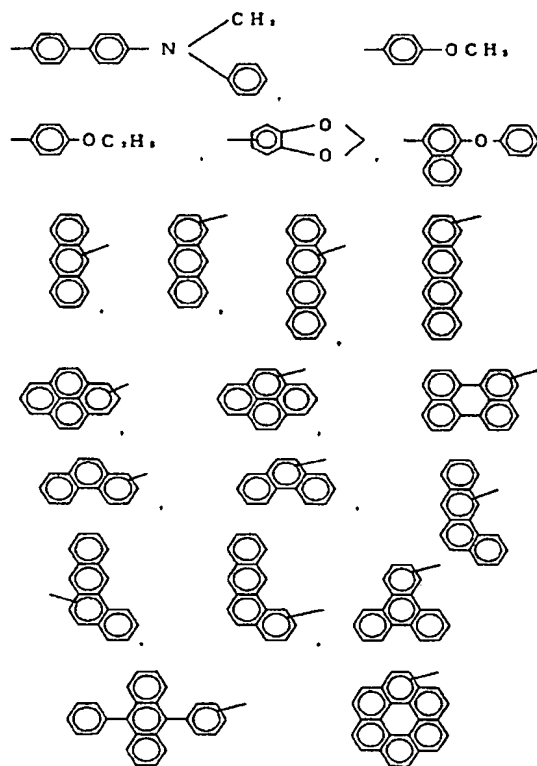
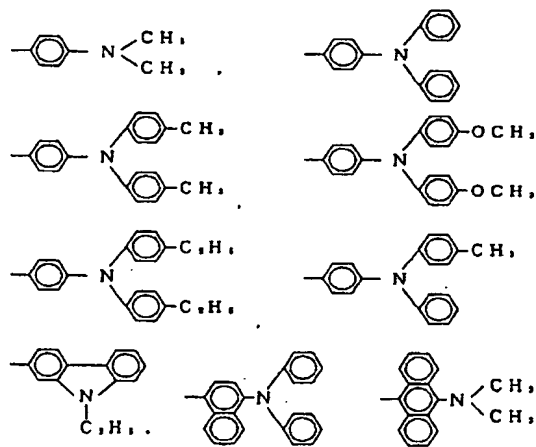


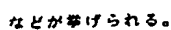
(式中、X¹及びX²はそれぞれ炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、チエニル基、ピチエニル基又は炭素数7~20のアリールアルキル基を示し、それらはたがいに同一であっても異なってもよいし、たがいに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成してもよい。また、X¹及びX²には炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基又は炭素数7~10のアリールアルキル基が置換されていてもよい。)

で表されるものを挙げることができる。

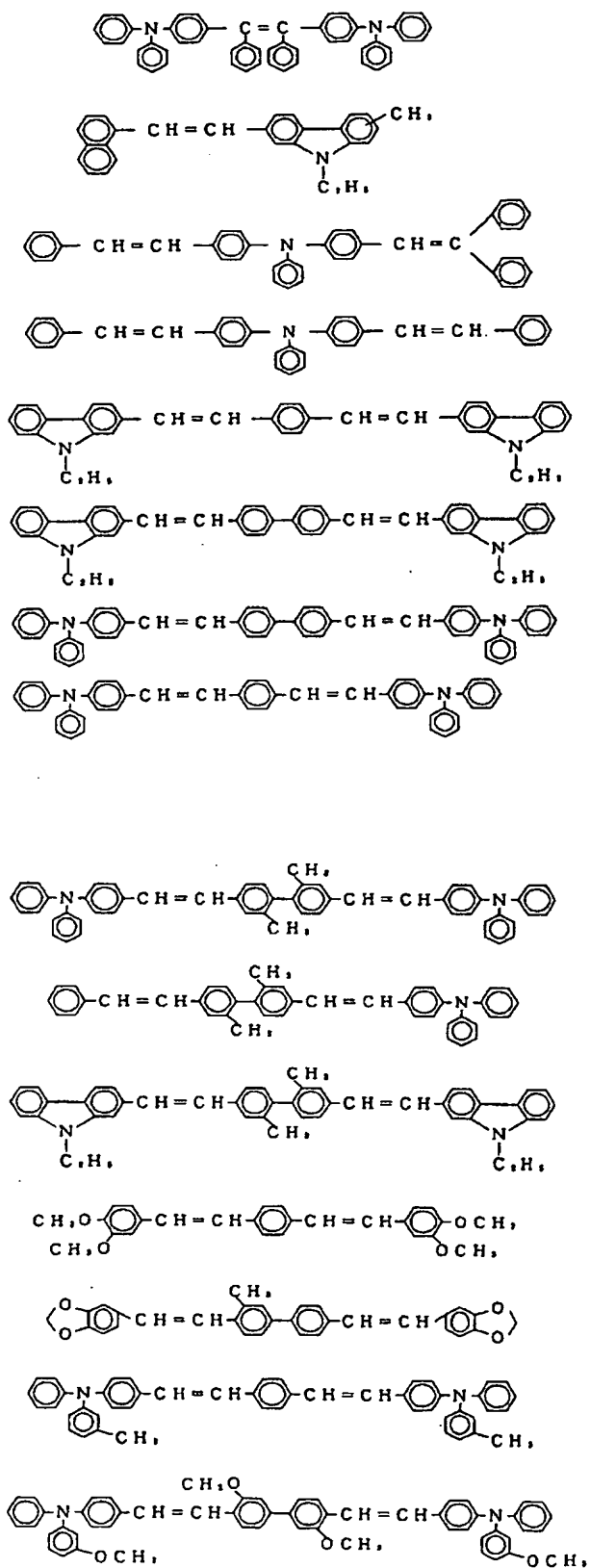


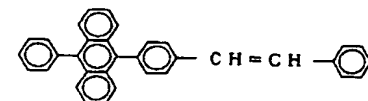
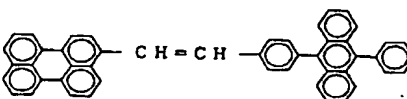
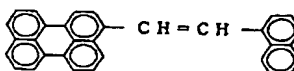
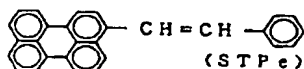
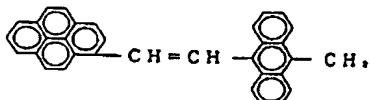
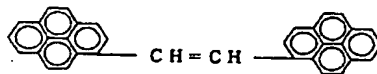
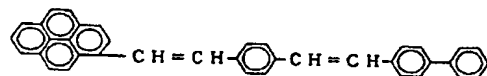
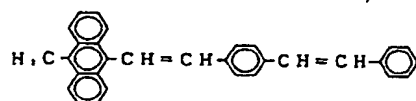
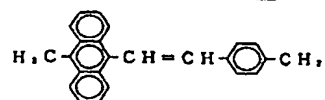
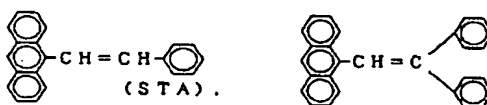
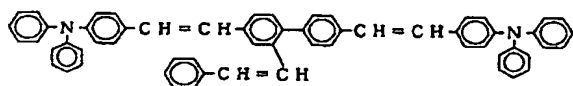
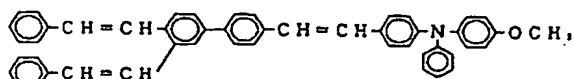
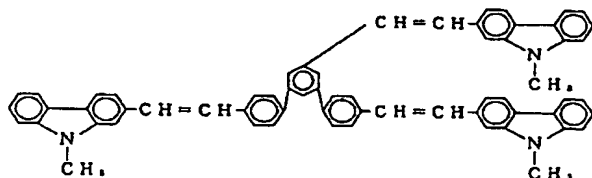
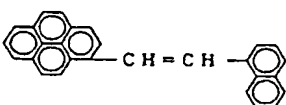
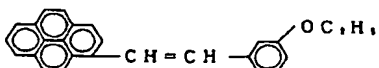
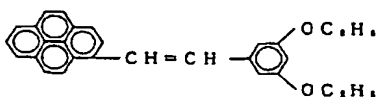
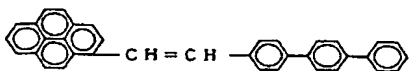
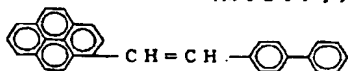
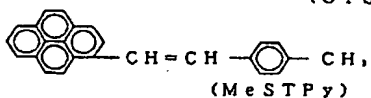
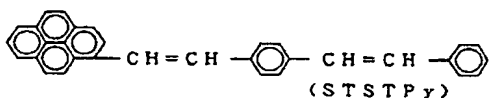
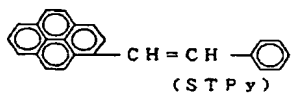
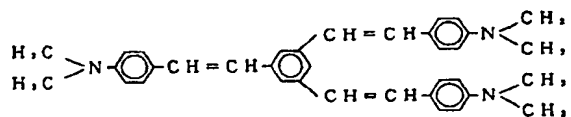
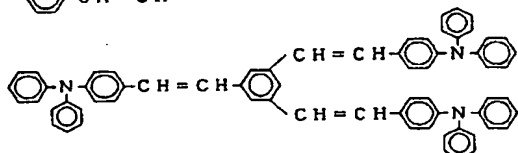
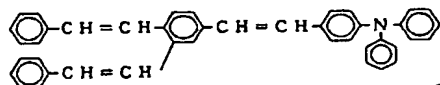
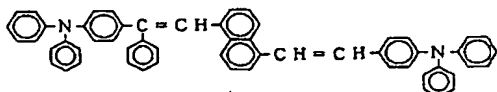
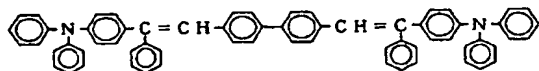
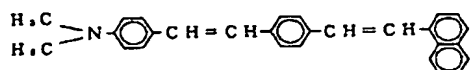
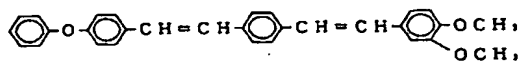
上記電子供与性基としては、例えばフェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基、ターフェニルイルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ターシャルブチルオキシ基、ペンチルオキシ基などのアルコキシ基やアリールオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルメチルエチルアミノ基、ジトリルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルビフェニルアミノ基などの炭化水素基を有するアミノ基などが好ましく挙げられる。また、D'~D''の具体例としては、





また、一般式 (I) ~ (VII) で表される化合物の具体例としては、





などが挙げられる。

上記(Ⅰ)～(Ⅶ)の電荷注入補助材の中で特に好ましいものは、(Ⅲ)及び(Ⅳ)のジスチルアリーレン誘導体であり、特に顕著な電荷注入補助としての機能を有する。

ここで、電荷注入補助材を有機Ｅｌ素子に用いた場合の原理について説明する。第２図は、陽極／発光層／陰極からなる有機Ｅｌ素子における電荷注入補助材の原理を説明するためのエネルギーレベル図である。

電荷のうち正孔は電界印加の下で、２３の電荷注入補助材の価電子レベルに注入される。これは、発光層の価電子レベルに注入されるよりも容易なためである。次いで、電荷注入補助材の価電子レベル間を陰極方向に移動しようとするが、電荷注入補助材の分子間間隔が離れているため、発光層の価電子レベルに注入される。発光層の価電子レベルに到達した正孔は、価電子レベルを移動し、陰極から注入された伝導レベルを移動する電子と再結合する。

このように、本発明の電荷注入補助材は一般に発光層のイオン化エネルギーよりも小さく、発光層への正孔注入を容易にすることができる。

電荷注入補助材の中には、エネルギーギャップが発光層のエネルギーギャップよりも小さいものが存在する。この場合は、発光層において再結合した電荷により生成された励起状態が電荷注入補助材へ移動する。

微量分散された本発明の電荷注入補助材は高い蛍光収率を有するため、本発明の電荷注入補助材を用いたＥｌ素子の量子収率は２倍以上に高くなる場合がある。

本発明の電荷注入補助材は、以上のように素子の低電圧化および量子収率の向上を可能にする。また、本発明の電荷注入補助材は、

蛍光性のドーパントとしても機能するものがある。このドーパントとは、ホスト材料よりなる領域で正孔と電子が再結合した際に、それに感応して光を発する物質のことである。

本発明はまた、上記電荷注入補助材を含有し、かつ発光層のエネルギーギャップが該電荷注入補助材のエネルギーギャップより大きい有機Ｅｌ素子をも提供するものである。この有機Ｅｌ素子は、該電荷注入補助材のエネルギーギャップが、発光層のエネルギーギャップより０．１ｅＶ以上小さいものが好ましく、また、該電荷注入補助材が、発光層において正孔と電子とが再結合することにより励起され、光を発するものが好適である。このような本発明の有機Ｅｌ素子は印加電圧が低く、かつ発光効率が高い上、長寿命である特性を有している。

本発明の電荷注入補助材は、有機電子素子の機能層に添加されるが、該機能層とは、有機電子素子が有機Ｅｌ素子の場合、上記構成①、②及び③においては正孔注入層又は発光層を、構成④においては発光層を、構成⑤においては有機半導体層又は発光層を示す。

上記有機Ｅｌ素子における発光層としては、通常の発光層と同様に、(a)注入機能(電圧印加時に、陽極または正孔注入層より正孔を注入可能であり、かつ陰極または電子注入層より電子を注入可能である。)、(b)輸送機能(正孔および電子を電界の力により移動させることが可能である。)、(c)発光機能(正孔と電子の再結合の場を提供し、発光させることが可能である。)を有するものである。この層の厚さは特に制限はなく、適宜状況に応じて決定することができるが、好ましくは１ｎｍ～１０μｍ、特に好ましくは５ｎｍ～５μｍである。

特にＥｌ素子の電圧安定化、輝度安定化においても驚くべきほど顕著な効果がある。

ここで、注意しておくべきことは、価電子レベル内の移動を容易にするため電荷注入補助材の添加量を微量にすることが好ましい。

上記電荷注入補助材を用いた有機Ｅｌ素子としては、前記の構成の他に次の構成が可能である。

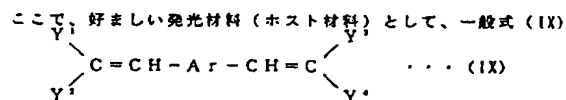
- ① 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- ② 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- ③ 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- ④ 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- ⑤ 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- ⑥ 陽極／正孔注入層／発光層／付着改善層／陰極

ここで、上記発光層、正孔注入層または有機半導体層に本発明の電荷注入補助材を添加することにより、目的の素子を得ることができ。

上記素子構成において、電荷注入補助材が発光材料(発光層のホスト物質)と類似の分子構造をもつ場合があるが、何ら問題を生じることはない。ここで、ホスト材料は発光材料の８１重量％以上を占め、電荷注入補助材は発光材料の１９重量％以下が好ましく、特に０．５～５重量％の範囲が好ましい。また、発光材料のイオン化エネルギーより、電荷注入補助材のイオン化エネルギーは小さいことが特に好ましい。

さらに、発光材料のイオン化エネルギーより電荷注入補助材のイオン化エネルギーは、エネルギー差が０．１ｅＶ以上であることが特に好ましい。

また、本発明の電荷注入補助材には、電荷注入の補助効果に加え、



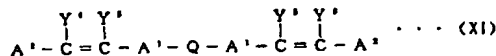
(式中、 $Y^1 \sim Y^4$ はそれぞれ水素原子、炭素数１～６のアシル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数７～８のアラルキル基、置換あるいは無置換の炭素数６～１８のアリール基、置換あるいは無置換のシクロヘキシル基、置換あるいは無置換の炭素数６～１８のアリールオキシ基、炭素数１～６のアシル基、炭素数１～６のアシルオキシ基、炭素数１～６のアシル基、炭素数１～６のアシルオキシ基、カルボキシル基、ステリル基、炭素数６～２０のアリールカルボニル基、炭素数６～２０のアリールオキシカルボニル基、炭素数１～６のアシルカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、 $Y^1 \sim Y^4$ は同一でも、また互いに異なってもよく、 Y^1 と Y^2 および Y^3 と Y^4 は互いに置換している基と結合して、置換あるいは無置換の飽和五員環又は置換あるいは無置換の飽和六員環を形成してもよい。 Ar は置換あるいは無置換の炭素数６～２０のアリーレン基を表し、単一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。但し、 Ar が無置換フェニレン基の場合、 $Y^1 \sim Y^4$ はそれぞれ炭素数１～６のアシル基、炭素数１～６のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。)

一般式 (X)



(式中、A及びBは、それぞれ上記一般式 (IX) で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよい。また、Qは共役系を切る二価基を示す。)

又は一般式 (XI)



(式中、A'は置換あるいは無置換の炭素数6~20のアリーレン基又は二価の芳香族複素環式基を示す。結合位置はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。A'は置換あるいは無置換の炭素数8~20のアリール基又は一価の芳香族複素環式基を示す。Y'及びY'はそれぞれ、水素原子、置換あるいは無置換の炭素数8~20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~10のアルコキシ基を示す。なお、Y'、Y'は同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、単一置換の場合、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又は置換基を有するもしくは有しないフェニル基である。Y'の各置換基はA'と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様にY'の各置換基はA'と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Qは、共役系を切る二価基を表す。) で表される化合物が挙げられる。

なお、一般式 (X) および (XI) におけるQは共役系を切る二価基を示すが、ここで共役とは、 π 電子の非局在性によるもので、共役二重結合あるいは不対電子または孤立電子対によるものも含む。

化合物を用いた発光層が、短波長化あるいは長波長化したりすることはないようにするためである。また、共役系を切る二価基で接続するとガラス転移温度 (T_g) は、上昇することが確認でき、均一なピンホールフリーの微結晶あるいはアモルファス性薄膜が得られることができ、発光均一性を向上させている。更に、共役系を切る二価基で結合していることにより、E_L発光が長波長化することなく、また、合成あるいは精製が容易にできる長所を備えている。

さらに、発光材料 (ホスト材料) の好ましいものとして、8-ヒドロキシキノリン、又はその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体的には、オキシニ (一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン) のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。オキシノイド化合物の例は下記構造式を満たすものである。

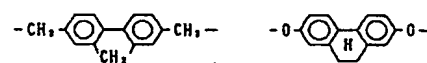
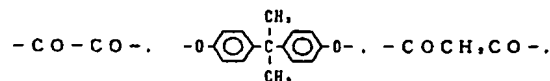
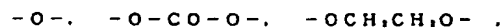
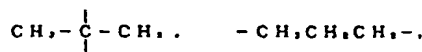
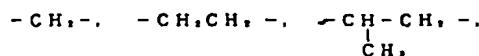


(式中、M1は金属を表し、nは1~3の整数であり、且つ、Zはその各々の位置が独立であって、少なくとも2以上の縮合芳香族環を完成させるために必要な原子を示す。)

ここで、M1で表される金属は、一価、二価または三価の金属、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウム等のアルカリ金属、マグネシウムまたはカルシウム等のアルカリ土類金属、あるいはホウ素またはアルミニウム等の土類金属である。

一般に有用なキレート化合物であると知られている一価、二価ま

Qの具体例としては、



などを挙げるができる。

このように共役系を切る二価の基を用いる理由は、上記で示されるAあるいはBを形成する化合物 (即ち、一般式 (IX) の化合物) を、単独で本発明の有機E_L素子として用いた場合に得られるE_L発光色と、一般式 (X) で表わされる化合物を本発明の有機E_L素子として用いた場合に得られるE_L発光色とがかわらぬようにするためである。つまり、一般式 (IX) 又は一般式 (X) で表わされる

または三価の金属はいずれも使用することができる。

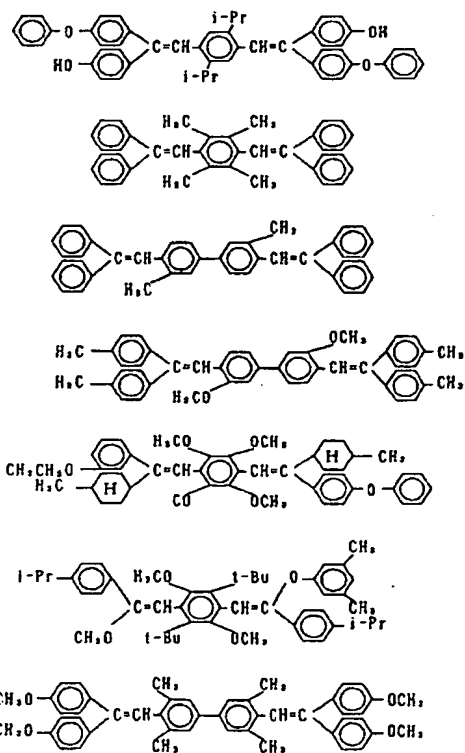
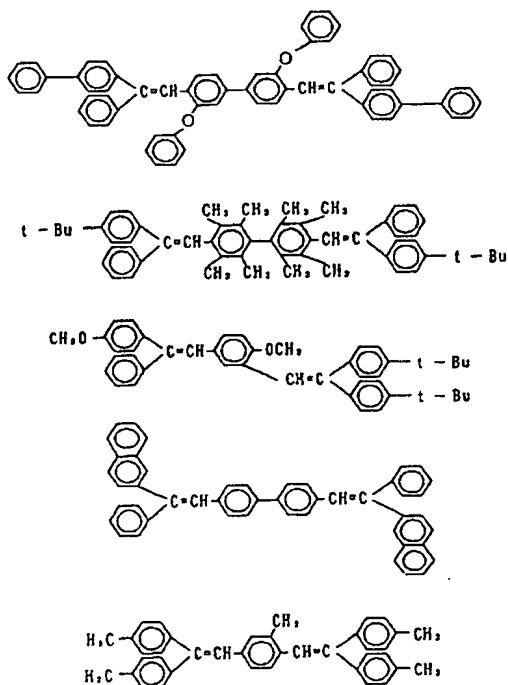
また、Zは、少なくとも2以上の縮合芳香族環の一方がアゾールまたはアジンからなる複素環を形成させる原子を示す。ここで、もし必要であれば、上記縮合芳香族環に他の異なる環を付加することが可能である。また、機能上の改善が無いまま嵩ばった分子を付加することを回避するため、Zで示される原子の数は18以下にすることが好ましい。

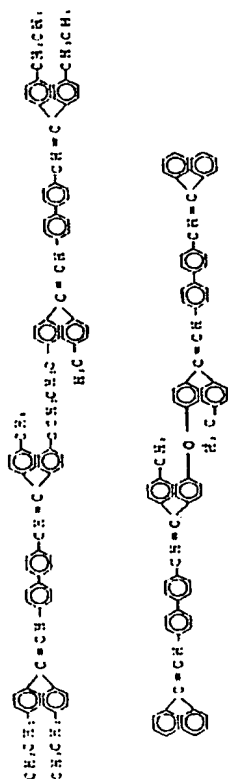
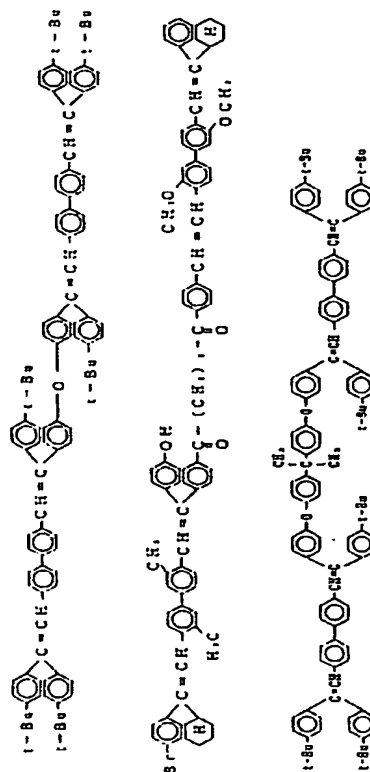
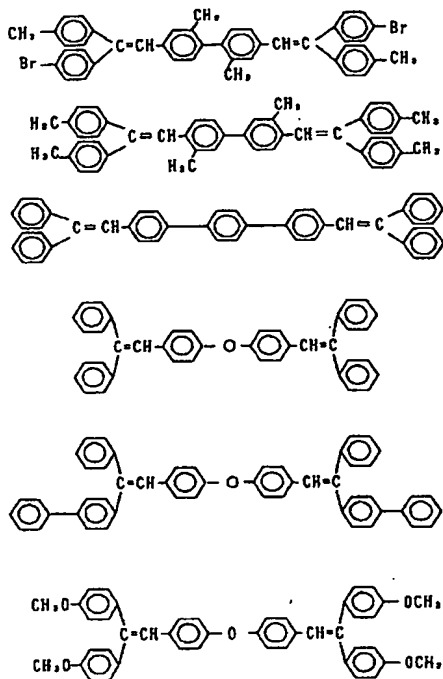
さらに、具体的にキレート化オキシノイド化合物を例示すると、トリス (8-キノリノール) アルミニウム、ビス (8-キノリノール) マグネシウム、ビス (ベンゾ-8-キノリノール) 亜鉛、ビス (2-メチル-8-キノリノール) アルミニウムオキシド、トリス (8-キノリノール) インジウム、トリス (5-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス (5-クロロ-8-キノリノール) ガリウム、ビス (5-クロロ-8-キノリノール) カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノールアルミニウム、トリス (5, 7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノール) アルミニウムなどがある。

上記発光層の形成方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積法であることが好ましい。ここで、分子堆積法とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態または液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積法はLB法により形成された薄膜 (分子累積膜) と凝集構造、高次構造の相違や、それ起因する機能的な相違により区別することができる。

また、上記発光層は樹脂などの結着材と共に溶剤に溶かして溶液

前記一般式 (IX) ~ (XI) で表される発光層の材料としては以下の化合物が挙げられる。





本発明の有機E1素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、特に10～20 nmの範囲が好ましい。

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、Al/AlO₃、インジウム、希土類金属などが挙げられる。該陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10 nm～1 μm、特に50～200 nmの範囲が好ましい。なお、本発明の素子においては、特に規定しないが、該陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であることが発光を透過し、取り出す効率がよいので好ましい。

次に、正孔注入層は、必ずしも膜素子に必要なものではないが、発光性能の向上のため用いた方が好ましいものである。この正孔注入層としては、より低い電界で正孔を発光層に輸送する材料が好ま

しく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^5 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ であればなお好ましい。また、電子を発光層内に留めておくため、発光層と隔壁の間には電子障壁層を用いることができる。

このような正孔注入材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやE1素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

該正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特開昭37-16096号公報等参照）、ポリアリアルカン誘導体（米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特開昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特開昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開

（特開平1-211399号公報）、特に含チオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

本発明においては、これらの化合物を正孔注入材料として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物（特開昭63-295696号公報などに記載のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

該ポリフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィン（I）；1,10,15,20-テトラフェニル21H,23H-ボルフィン（II）；5,10,15,20-テトラキス（ベンタフルオロフェニル）-21H,23H-ボルフィン；シリコンフタロシアンオキシド；アルミニウムフタロシアンクロリド；フタロシアン（無金属）；シリチウムフタロシアン；銅テトラメチルフタロシアン；銅フタロシアン；クロムフタロシアン；亜鉛フタロシアン；鉛フタロシアン；チタニウムフタロシアンオキシド；マグネシウムフタロシアン；銅オクタメチルフタロシアンなどが挙げられる。

また該芳香族第三級アミン化合物およびスチルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（3-

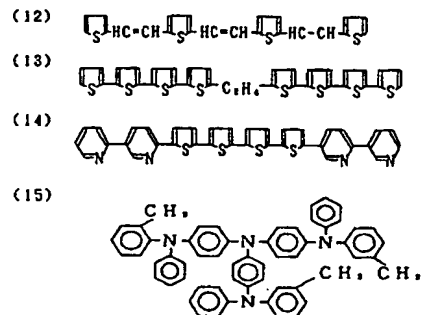
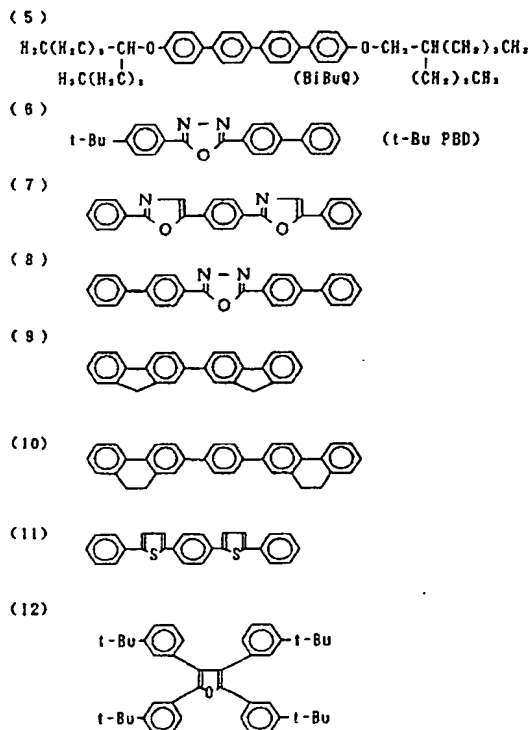
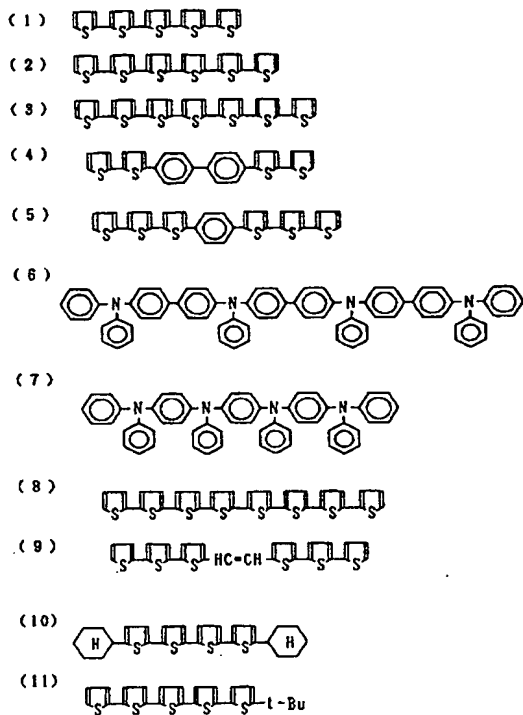
昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,061号明細書、同4,012,376号明細書、特開昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,528,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）などを挙げることができる。

さらに、シラザン誘導体（米国特許第4,950,950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、導電性高分子オリゴマー

メチルフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル, 2, 2'-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）プロパン, 1, 1'-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン, N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル, 1, 1'-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン, ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）フェニルメタン, ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）フェニルメタン, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（4-メトキシフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル, N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル, 4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル, N, N, N-トリ（*p*-トリル）アミン, 4-（ジ-*p*-トリルアミノ）-4'-（4-（ジ-*p*-トリルアミノ）ステリル）ステルベン, 4-N, N'-ジフェニルアミノ-（2-ジフェニルビニル）ベンゼン, 3-メトキシ-4'-N, N'-ジフェニルアミノステルベンゼン, N-フェニルカルバゾール, 芳香族ジメチリデン系化合物などが挙げられる。

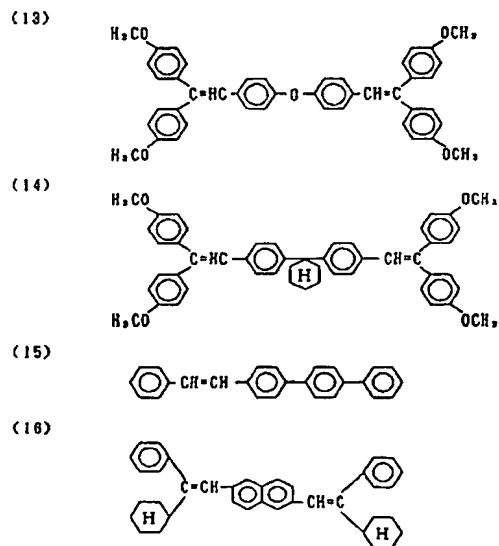
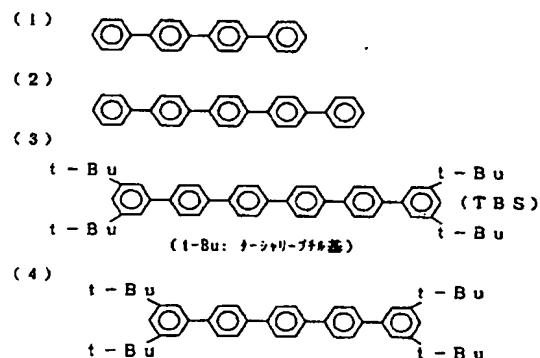
本発明のE1素子における該正孔注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、LB法などの公知の薄膜法により製造して形成することができる。この正孔注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入層は、上記正孔注入材料1種または2種以上からなる一層で構成されていてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

更に、有機半導体層の材料としては、例えば、



などを挙げる事ができる。

一方、電子障壁層の材料としては、例えば、



などを挙げる事ができる。

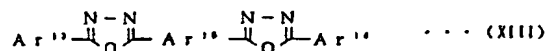
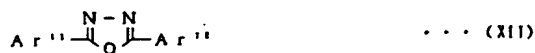
また、発光層と陰極の間に電子伝導性が優れ、かつ陰極との付着性が良好である接着層（電子注入層、付着改善層）を用いてもよい。

新たに付加する接着層は、発光層および陰極に対して付着性の高い材料を含有するの好ましい。このような付着性の高い材料としては、例えば8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が挙げられる。具体例としては、オキシン（一般に8-キノリノー

ルまたは8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

さらに、オキサジアゾール誘導体による層を接着層の代わりに用いてもよい。

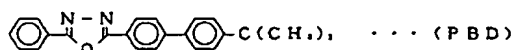
オキサジアゾール誘導体としては、一般式 (XII) および (XIII)



(式中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{12}$ はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、 Ar^{11} と Ar^{12} 及び Ar^{11} と Ar^{12} はそれぞれにおいてたがいにより同一であっても異なってもよく、 Ar^{12} は置換又は無置換のアリール基を示す。)

で表される電子伝達化合物が挙げられる。ここで、アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基などが挙げられ、アリール基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基またはシアノ基などが挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。

上記電子伝達化合物の具体例としては、



(TMS)

δ (ppm) = 6.9 ~ 8.5 (m, 2.6 H: 中心ビフェニレン環及びカルバゾール環のH)

δ (ppm) = 4.3 (q, 4 H: エチル基のメチレン ($-\text{CH}_2-$))

δ (ppm) = 1.4 (t, 6 H: エチル基のメチル ($-\text{CH}_3$))

② IR スペクトル (KBr 錠剤法)

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1600 cm^{-1} (C=C の伸縮振動)

$\delta_{\text{C-H}}$: 975 cm^{-1} (C-H の面外変角振動)

③ 元素分析 (カッコ内は理論値)

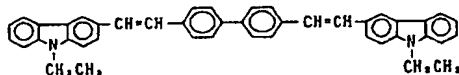
C: 88.82% (89.15%)

H: 5.98% (6.12%)

N: 4.45% (4.73%)

分子式: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2$

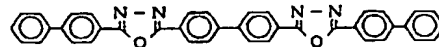
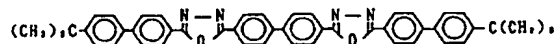
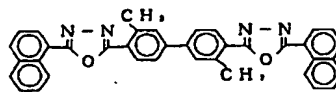
上記の測定結果より、得られた化合物は



であることが確認された。

合成例 2 ~ 8

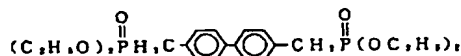
第1表で示すアルデヒド体、溶媒、塩基およびホスホン酸エステルを用いた以外は合成例1と同様にして化合物を合成した。



などが挙げられる。

次に本発明を合成例及び実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

合成例1 (BCzVBI の合成)



で表されるホスホン酸エステル1.8 g をアルゴン雰囲気下でDMSO 20 ミリリットルに溶解し、カリウム-*t*-ブトキシド (*t*-BuOK) 1.0 g を加えた。その後、*N*-エチルカルバゾール-3-カルボキシアルデヒド2.0 g を加え、室温で5時間攪拌した。

得られた反応物へメタノール100 ミリリットルを加えた結果、黄色の粉末が析出した。この粉末に1.を含むベンゼン溶液を加え再結晶させたところ、0.8 g の黄色の粉末を得た。

得られた生成物の融点は300℃以上であった。

また、プロトン核磁気共鳴 (^1H -NMR) スペクトル、赤外吸収 (IR) スペクトル及び元素分析の測定結果を以下に示す。

① ^1H -NMR (溶媒: CDCl_3 、標準: テトラメチルシラン

第1表

合成例	化合物種	アルデヒド体	溶媒	塩基
2	DPAVBI		DMSO	<i>t</i> -BuOK
3	BCzVB		DMSO	<i>t</i> -BuOK
4	DPAVBm		DMSO	<i>t</i> -BuOK
5	BCzVBo		DMSO	<i>t</i> -BuOK
6	DPAVBo		DMSO	<i>t</i> -BuOK
7	DPAVB		DMSO	<i>t</i> -BuOK
8	TCzVB		DMSO	<i>t</i> -BuOK

第1表 (続き)

合成例	ホスホン酸エステル
2	$(C_6H_5O)_2P(=O)C_6H_4-C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
3	$(C_6H_5O)_2P(=O)C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
4	$(C_6H_5O)_2P(=O)C_6H_4-H_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
5	$(C_6H_5O)_2P(=O)C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
6	$(C_6H_5O)_2P(=O)C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
7	$(C_6H_5O)_2P(=O)C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$
8	$(C_6H_5O)_2P(=O)C_6H_4-CH_2P(=O)(OC_2H_5)_2$

が確認された。

合成例10

1-(2-(4-(4-フェニルエテニル)フェニル)エテニル)ビレン(STSTPy)の合成

4-(2-フェニルエテニル)ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド4.9g(10ミリモル)および1-ビレンカルボキシアリド2.30g(10ミリモル)をアルゴン雰囲気下で無水エタノール100ミリリットル懸濁した。その後、濃度0.5モル/リットルのリチウムエトキシド/エタノール溶液40ミリリットル(20ミリモル)を、室温で30分間かけて滴下した。

滴下終了後、さらに室温で30分間攪拌し、水10ミリリットル加えて反応を停止した。得られた反応物を濾過し、残留物をメタノールで洗浄した。洗浄物に微量の沃素を含むトルエンを用い再結晶を行ったところ黄色針状結晶2.11g(収率52%)を得た。

得られた生成物の融点は259~260℃であった。

また、¹H-NMRスペクトル、IRスペクトル及び元素分析の測定結果を以下に示す。

①¹H-NMR(溶媒:重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆), 標準:TMS, 100℃)

δ(ppm)=7.2~8.4(m, 22H:芳香族およびエテニル基のH)

②元素分析(カッコ内は理論値)

C: 94.58%(94.55%)

H: 5.41%(5.45%)

分子式: C₃₁H₂₂

上記の測定結果より、得られた化合物はSTSTPyであること

合成例9

1-(2-(4-メチルフェニル)エテニル)ビレン(MeSTPy)の合成

4-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド8.05g(20ミリモル)および1-ビレンカルボキシアリド4.61g(20ミリモル)をアルゴン雰囲気下で無水エタノール150ミリリットルに懸濁した。その後、濃度0.5モル/リットルのリチウムエトキシド/エタノール溶液40ミリリットル(20ミリモル)を、室温で30分間かけて滴下した。

滴下終了後、さらに室温で30分間攪拌し、水20ミリリットル加えて反応を停止した。得られた反応物を濾過し、残留物をメタノールで洗浄した。洗浄物に微量の沃素を含むシクロヘキサンを用い再結晶を行ったところ黄色針状結晶3.41g(収率56%)を得た。得られた生成物の融点は155~158℃であった。

また、¹H-NMRスペクトル、IRスペクトル及び元素分析の測定結果を以下に示す。

①¹H-NMR(溶媒:CDCl₃, 標準:テトラメチルシラン(TMS))

δ(ppm)=2.40(s, 3H:ベンジルのメチル基のH)

δ(ppm)=7.2~8.6(m, 15H:芳香族およびエテニル基のH)

②元素分析(カッコ内は理論値)

C: 94.73%(94.70%)

H: 5.28%(5.30%)

分子式: C₂₈H₂₀

上記の測定結果より、得られた化合物はMeSTPyであること

が確認された。

合成例11

9-(2-フェニルエテニル)アントラセン(STA)の合成

ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド3.89g(10ミリモル)および9-アントラセンカルボキシアリド2.06g(10ミリモル)をアルゴン雰囲気下で無水エタノール100ミリリットルに懸濁した。その後、濃度0.5モル/リットルのリチウムエトキシド/エタノール溶液20ミリリットル(10ミリモル)を、室温で30分間かけて滴下した。

滴下終了後、さらに室温で30分間攪拌し、水10ミリリットル加えて反応を停止した。得られた反応物を濾過し、残留物をメタノールで洗浄した。洗浄物に微量の沃素を含むシクロヘキサンを用い再結晶を行ったところ黄色針状結晶3.41g(収率48%)を得た。

得られた生成物の融点は132~133℃であった。

また、¹H-NMRスペクトル、IRスペクトル及び元素分析の測定結果を以下に示す。

①¹H-NMR(溶媒:CDCl₃, 標準:TMS)

δ(ppm)=8.8~8.2(m, 16H:芳香族およびエテニル基)

②元素分析(カッコ内は理論値)

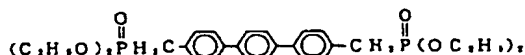
C: 94.28%(94.25%)

H: 5.70%(5.75%)

分子式: C₂₉H₁₉

上記の測定結果より、得られた化合物はSTAであることが確認された。

合成例12 (DPAVTPの合成)



で表されるホスホン酸エステル1.86gと4-(N,N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド2.5gをアルゴン雰囲気下でDMSO 30ミリリットルに溶解させた。これにカリウム-*t*-ブトキシド(*t*-BuOK)0.9gを加え、室温で4時間反応させたのち、一晚放置した。

得られた反応物へメタノール50ミリリットルを加えたのち、析出してきた黄色粉末をろ取した。この沈殿をシリカゲルカラム精製を行い、さらにトルエンにて再結晶したところ、黄色粉末1.5gが得られた。このものの融点は272.5~274.5℃であった。

また、¹H-NMRスペクトル、質量分析及び元素分析結果を以下に示す。

① ¹H-NMR (溶媒: CDCl₃, 標準: テトラメチルシラン (TMS))

δ (ppm) = 6.9~7.6 (m, 44H: 中心ターフェニレン環、ビニルCH=CH及びトリフェニルアミン環のH)

② 質量分析 (FD-MS)

C₃₃H₂₄N₂ = 768 に対して、m/z = 768 (z=1) 及び m/z = 384 (z=2) のみが見られた。

③ 元素分析 (カッコ内は理論値)

C: 90.72% (90.59%)

H: 5.57% (5.77%)

N: 3.71% (3.64%)

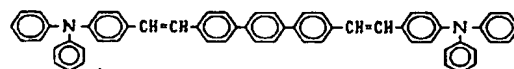
化合物(A)を混合した。このときの蒸着速度はDPVBIの蒸着速度(第2表に示す(B))に対して、(A)の蒸着速度を(C)(第2表に示す)とした。従って、混合比(ホスト材料に対する化合物(A)の割合)は(D)(第2表に示す)となった。

その後、真空槽を大気圧に戻し、新たにモリブデン製抵抗加熱ポートに接着層の材料である8-ヒドロキシキノリン-アルミニウム錯体を入れ、さらにモリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れて、真空槽を1×10⁻⁴Paまで減圧した。

次いで、蒸着速度0.01~0.03nm/秒で8-ヒドロキシキノリン-アルミニウム錯体を蒸着し接着層を20nm形成した。さらに、銀を蒸着速度0.1nm/秒、マグネシウムを蒸着速度1.4nm/秒で同時蒸着して銀:マグネシウム混合電極を形成した。膜厚は150nmであった。

得られた素子に、電圧7Vを印加し、電流量、素子の輝度を測定して発光効率を算出した。得られた結果を第2表に示す。

上記の測定結果より、得られた化合物は



であることが確認された。

実施例1~8

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板(HOYA社製, NA40)上に、ITOを蒸着法にて100nmの厚さで膜形成したもの(HOYA製)を透明支持基板とした。なお、この基板は、イソプロピルアルコール中で5分超音波洗浄後、窒素を吹きつけて乾燥し、UVオゾン洗浄(UV300, サムコインターナショナル社製)を10分間行ったものである。

この透明支持基板上市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートにN,N'-ビス(8-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、他のモリブデン製抵抗加熱ポートに4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB)を200mgを入れ、さらに他のモリブデン製抵抗加熱ポートに電荷注入補助材である化合物(A)(第1表に示す)を200mgを入れ、真空槽を1×10⁻⁴Paまで減圧した。その後TPDの入った前記ポートを215~220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を形成させた。このとき、基板の温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層にDPVBをホスト材料として40nm積層した。このとき同時に化合物(A)のポートを加熱し、発光層に

第2表

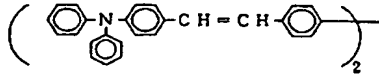
	(A)	(B) (nm/秒)	(C) (nm/秒)	(D) 混合比 (重量%)
実施例1	DPVBI	2.8~3.0	0.1~0.13	3~4
実施例2	BCzVB	3.5~4.5	0.02	0.6~0.4
実施例3	BCzVBI	3.0~4.0	0.7	15~18
実施例4	DPVBI	2.7~3.7	0.1~0.13	3~5
実施例5	BCzVBI	2.7~3.7	0.1~0.13	3~6
実施例6	DPVBI	3.0~4.5	0.04	0.8~1.3
実施例7	DPVBI	3.0~4.0	0.05	1.2~1.6
実施例8	TCzVB	2.5~3.0	0.05~0.07	1.6~2.7
比較例1	なし	2	なし	0

第2表(続き)

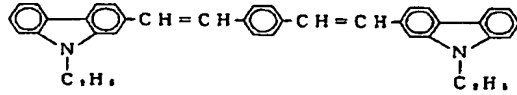
	電流量 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/w)	発光色
実施例1	15.0	230	0.7	青緑
実施例2	7.5	200	1.2	青
実施例3	9.5	162	0.8	青
実施例4	9.0	164	0.8	青
実施例5	11.0	130	0.5	青
実施例6	11.4	220	0.9	青
実施例7	7.5	210	1.3	緑味青
実施例8	7.0	160	1.0	青
比較例1	0.7	10	0.6	青

〔注〕化合物（Ａ）の略号は以下の化合物を示す。

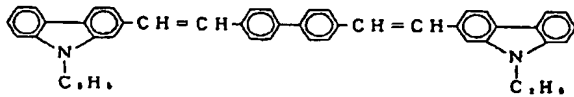
DPAVB I:



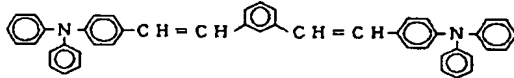
BCzVB:



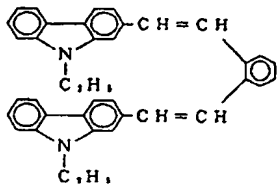
BCzVBI:



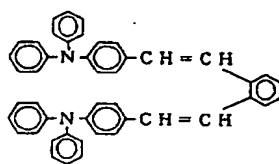
DPAVBm:



DCzVBo:



DPAVB o:

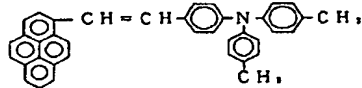


を得た。得られた発光は、482 nm、494 nmおよび534 nmの3つのピークを持つスペクトルであった。これは、DPAVB Iが発光していることを示している。さらに、発光効率は2.2ルーメン/Wであり、比較例に比して非常に優れている。また、電荷注入補助材が場合によって蛍光性ドーピングの効果を持つことも示している。

実施例10

発光材料を8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体、電荷注入補助材をSTP、混合率を0.7重量%、発光層の膜厚を40 nmとした以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。得られた素子に、電圧5.5 Vを印加したところ、電流量23 mA/cm²、輝度1000 cd/m²の緑色発光を得た。得られた発光効率は2.4ルーメン/Wであった。

STP:



比較例2

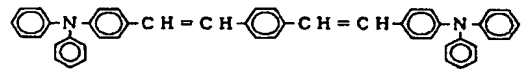
発光材料を8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体とし、かつ（A）を混合しなかった以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。

得られた素子に、電圧7 Vを印加したところ、電流量23 mA/cm²、輝度780 cd/m²の緑色発光を得た。得られた発光効率は1.5ルーメン/Wであった。

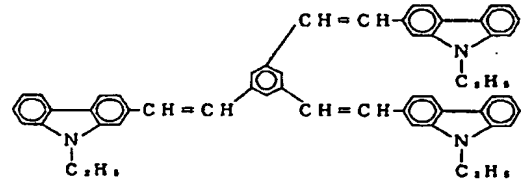
比較例3

ホスト材料としてDPVB I、電荷注入補助材料の代わりに3-

DPAVB:



TCzVB:



第2表から分かるように、（A）を混合した実施例は、比較例よりも電流量が多く、電荷注入性が向上している。これは、素子の低電圧化に他ならない。

比較例1

（A）を混合しなかった以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。

得られた発光ピーク波長は、472 nmの単一ピークであった。

実施例9

（A）をDPAVB Iとし、かつDPVB I中のDPAVB Iの混合率を3重量%、発光層（DPAVB IとDPVB Iの混合層）の膜厚を55 nm、正孔注入層の膜厚を45 nmとした以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。

得られた素子に、電圧8 Vを印加したところ、電流量7 mA/cm²、輝度400 cd/m²の発光（ピーク波長：494 nm）

（2'-ベンゾチアゾリル）-7-ジエチルアミノクマリン（KU7：特開昭63-264692号公報）を用い、混合率を2重量%とした以外は実施例1と同様にして素子を作製した。

得られた素子に、電圧7 Vを印加したところ、電流量5 mA/cm²、輝度150 cd/m²の緑色発光を得た。

ここで、比較例2、3と実施例10を比較した結果、本発明の電荷注入補助材を含有する素子は、低電圧化、高発光効率化を達成していることが分かる。また、比較例3においてクマリン7（KU7）をドーパントとする素子は印加電圧が高くなっている。

実施例11～13

UV洗浄を30分間行った以外は、実施例1～8と同様にして素子を作製した。得られた素子に、電圧7 Vを印加し、電流量、素子の輝度を測定して発光効率を算出した。得られた結果を第3表に示す。

第3表

	(A)	(B) (nm/秒)	(C) (nm/秒)	(D) 混合比 (重量%)
実施例11	STSTPy	2.5～3.2	0.1～0.12	約 3.2
実施例12	MeSTPy	2.7～3.7	0.1～0.12	約 3.2
実施例13	STPy	3.0～3.5	0.06	約 2

第3表（続き）

	電流量 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/W)	発光色
実施例11	7.0	101	0.65	青緑
実施例12	6.0	120	0.9	青
実施例13	8.0	110	0.62	青

参考例 1

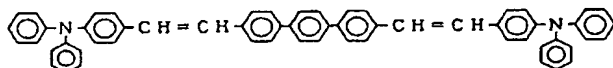
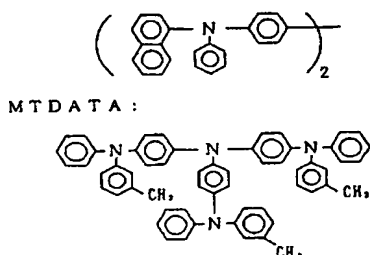
実施例 1 で得た素子を窒素雰囲気下で、初期直流電圧 8.94 V をかけ、電流一定の条件で連続発光を行った。連続 200 時間駆動させた後の輝度は、初期輝度の 85% を維持しており、極めて安定な発光であった。また、駆動電圧の上昇は 1 V に過ぎなかった。

一方、比較例 1 で得た素子を上記と同じ条件で連続発光を行った。連続 200 時間駆動させた後の輝度は、初期輝度の 50% と半減していた。

実施例 14 ~ 16

実施例 1 ~ 8 と同様にして素子を作製した。ただし、正孔注入層として、実施例 14 では CuPc (銅フタロシアニン/NPD の積層構成 (膜厚 20 nm/40 nm)) を用い、実施例 15 及び 16 では半導体オリゴマーの一種である MTDATA/NPD (膜厚 60 nm/20 nm) を用いた。

NPD (N, N'-ビス(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン) :



第 4 表から分かるように、比較例 1 に比べて、電荷注入性が向上し、素子の低電圧化ができており、また高効率化が達成されている。実施例 17 及び 18

実施例 14 及び 15 で得られた素子に、乾燥窒素雰囲気下で第 5 表に示す初期電圧を印加し、一定電流の条件にて連続駆動を行ったところ、第 5 表に示す半減寿命が得られ、長寿命化が達成された。この長寿命化は、電荷注入補助材の中で、特に発光層のエネルギーギャップより小さいエネルギーギャップをもつものに見られる。第 5 表に電荷注入補助材のエネルギーギャップ及びイオン化エネルギーを示す。なお、初期輝度は 100 cd/m²、発光層のエネルギーギャップは 2.87 eV であった。

第 5 表

	初期電圧 (V)	半減時の電圧 (V)	半減寿命 (hr)	電荷注入補助材	
				エネルギーギャップ (eV)	イオン化エネルギー (eV)
実施例 17	6.2	7.8	1000	2.84	5.6
実施例 18	7.1	9.0	610	2.87	5.8

また、第 5 表で分かるように、素子の電圧上昇は小さい。従来の素子においては、3 ~ 4 V の駆動電圧上昇が経時変化として生じるのに対し、実施例 17 及び 18 では、それぞれ 1.6 V 及び 1.9 V と上昇が小さい。これは優れた安定性を示していることになる。

得られた素子に、電圧 7 V を印加し、電流量、素子の輝度を測定して発光効率を算出した。その結果を第 4 表に示す。

また、実施例 14 ~ 16 で用いた電荷注入補助材は、蛍光性ドーパントとして機能しており、そのエネルギーギャップは、発光層のエネルギーギャップより小さかった。なお、エネルギーギャップは、発光層については蒸着膜の光吸収端のエネルギー値により定まり、電荷注入補助材については低誘電率溶媒 (例えばトルエン、ハロゲン系溶媒など) の希薄溶液の光吸収端のエネルギー値により定まる。

第 4 表

	(A)	(B) (nm/秒)	(C) (nm/秒)	(D) 混合比 (重量%)
実施例 14	DPAVB1	2.7 ~ 3.0	0.12	3.8 ~ 4.2
実施例 15	DPAVTP	2.5 ~ 3.0	0.09	2.9 ~ 3.4
実施例 16	DPAVB	3.0 ~ 5.0	0.09	1.8 ~ 2.9

第 4 表 (続)

	電流量 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/W)	発光色
実施例 14	21.6	540	1.3	緑味青
実施例 15	7.1	111	0.64	青
実施例 16	2.58	160	2.8	青緑

(注) 化合物 (A) の略号は以下の化合物を示す。

DPAVB1, DPAVB : 前出

DPAVTP

産業上の利用可能性

本発明の電荷注入補助材は電荷注入性を効果的に高めることができ、電子写真感光体、有機 EL 素子などの各種有機電子素子に好適に用いられる。

また、該電荷注入補助材を含有する本発明の有機 EL 素子は印加電圧が低く、かつ発光効率が高い上、寿命が長いという特性を有している。

請求の範囲

(1) 正孔を輸送する有機物からなる機能層へその外部層より正孔注入を行う有機電子素子において、該機能層に添加するスチルベン誘導体、ジスチルアリールン誘導体又はトリスチルアリールン誘導体からなる電荷注入補助材。

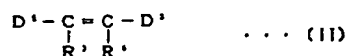
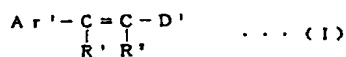
(2) 該有機電子素子が有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項1の電荷注入補助材。

(3) 該機能層が発光層または正孔注入層である請求項2の電荷注入補助材。

(4) 該スチルベン誘導体、ジスチルアリールン誘導体又はトリスチルアリールン誘導体が少なくとも一つの電子供与性基を有するものである請求項3の電荷注入補助材。

(5) 該電子供与性基が炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリールオキシ基又は炭素数1~30の炭化水素基を有するアミノ基から選ばれたものである請求項4の電荷注入補助材。

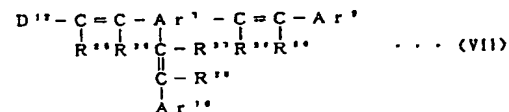
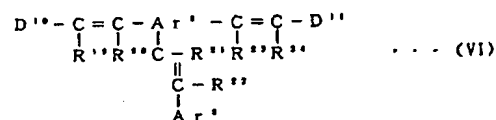
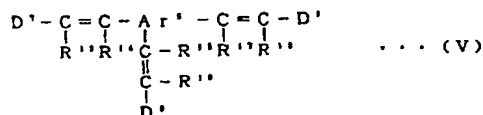
(6) スチルベン誘導体が、一般式(I)又は(II)



(式中、 Ar^1 は炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^1$ はそれぞれ水素原子、炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基を示し、 R^1 と R^1 及び R^1 と R^1 はそれぞれにおいてたがいに同一であっても異なってもよく、 $\text{D}^1 \sim \text{D}^1$ はそれぞれ電子供与性基で置換された炭素数6~20のアリール基、チエニル基、ビチエニル基又は炭素数10

で表される化合物である請求項1記載の電荷注入補助材。

(8) トリスチルアリールン誘導体が、一般式(V)、(VI)又は(VII)

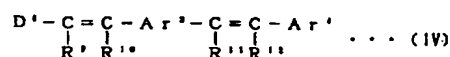
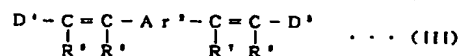


(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^1$ はそれぞれ炭素数6~24の三価の芳香族環基、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^1$ はそれぞれ炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基を示し、 Ar^1 及び Ar^1 はたがいに同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{1''}$ はそれぞれ水素原子、炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基を示し、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{1''}$ 、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{1''}$ 及び $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{1''}$ はそれぞれにおいてたがいに同一であっても異なってもよく、 $\text{D}^1 \sim \text{D}^{1''}$ はそれぞれ電子供与性基で置換された炭素数6~20のアリール基、チエニル基、ビチエニル基又は炭素数10~30の縮合多環族基を示し、 $\text{D}^1 \sim \text{D}^1$ 及び $\text{D}^{1''}$ と $\text{D}^{1''}$ はそれぞれにおいてたがいに同一であっても異

なっている縮合多環族基を示し、 D^1 及び D^1 はたがいに同一であっても異なってもよい。ここで、 Ar^1 及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^1$ はそれぞれ無置換でもよいし、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数7~10のアリールアルキル基又は炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。)

で表される化合物である請求項1記載の電荷注入補助材。

(7) ジスチルアリールン誘導体が、一般式(III)又は(IV)



(式中の Ar^1 及び Ar^1 はそれぞれ炭素数6~20のアリールン基、チエニル基又はビチエニル基、 Ar^1 は炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{1''}$ はそれぞれ水素原子、炭素数6~20のアリール基、チエニル基又はビチエニル基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^1$ 及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^{1''}$ はそれぞれにおいてたがいに同一であっても異なってもよく、 $\text{D}^1 \sim \text{D}^1$ はそれぞれ電子供与性基で置換された炭素数6~20のアリール基、チエニル基、ビチエニル基又は炭素数10~30の縮合多環族基を示し、 D^1 及び D^1 はたがいに同一であっても異なってもよい。ここで $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^1$ 及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^{1''}$ はそれぞれ無置換でもよいし、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数7~10のアリールアルキル基又は炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。)

なっている。ここで、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^{1''}$ 及び $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{1''}$ はそれぞれ無置換でもよいし、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数7~10のアリールアルキル基又は炭素数1~20の炭化水素基を有するアミノ基で置換されていてもよい。)

で表される化合物である請求項1記載の電荷注入補助材。

(9) 有機エレクトロルミネッセンス素子において、蛍光性のドーパントとしても機能する請求項1記載の電荷注入補助材。

(10) 請求項2~9のいずれかに記載の電荷注入補助材を発光層内に含有し、かつ該電荷注入補助材のイオン化エネルギーが発光層のイオン化エネルギーよりも小さいことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(11) 請求項1~9のいずれかに記載の電荷注入補助材を含有し、かつ発光層のエネルギーギャップが該電荷注入補助材のエネルギーギャップが発光層のエネルギーギャップより小さい請求項10の素子。

(12) 電荷注入補助材が、発光層において正孔と電子とが再結合することにより励起され、光を発する請求項11記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(13) 電荷注入補助材のエネルギーギャップが、発光層のエネルギーギャップより0.1 eV以上小さい請求項11記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(14) 請求項2~9のいずれかに記載の電荷注入補助材を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であってその含有量が9重量%以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

<p>印刷用 資料 書</p> <p>印刷品番号 PCT/JF 93 / 01192</p>										
<p>A. 刊行の順序その他の特徴 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl. H01L29/28, H01L23/00, H05B33/26</p>										
<p>B. 図面を行った分野</p> <p>図面を行った分野(図面特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl. H01L29/28, H01L23/00, H05B33/26</p>										
<p>最も関連付可能な刊行物に関連を行った分野に含まれるもの</p>										
<p>国際特許で保護した発明データベース (データベースの名称、図面に使用した用語)</p>										
<p>C. 関連すると思われる文献</p> <table border="1"> <tr> <th>発明文献の 番号グループ</th> <th>引用文献を 含む一部の図面が関連するときは、その関連する図面の番号</th> <th>関連する 図面の番号の番号</th> </tr> <tr> <td rowspan="4">Y A</td> <td>J.P. A. 2-335993 (出光興産株式会社), 19. 9月, 1990 (19. 09. 90) & EP. A. 1. 373582</td> <td rowspan="4">1-5, 9-1 6-8</td> </tr> <tr> <td>J.P. A. 3-182897 (出光興産株式会社), 28. 6月, 1991 (28. 06. 91) & EP. A. 2. 387718</td> </tr> <tr> <td></td> </tr> <tr> <td></td> </tr> </table>		発明文献の 番号グループ	引用文献を 含む一部の図面が関連するときは、その関連する図面の番号	関連する 図面の番号の番号	Y A	J.P. A. 2-335993 (出光興産株式会社), 19. 9月, 1990 (19. 09. 90) & EP. A. 1. 373582	1-5, 9-1 6-8	J.P. A. 3-182897 (出光興産株式会社), 28. 6月, 1991 (28. 06. 91) & EP. A. 2. 387718		
発明文献の 番号グループ	引用文献を 含む一部の図面が関連するときは、その関連する図面の番号	関連する 図面の番号の番号								
Y A	J.P. A. 2-335993 (出光興産株式会社), 19. 9月, 1990 (19. 09. 90) & EP. A. 1. 373582	1-5, 9-1 6-8								
	J.P. A. 3-182897 (出光興産株式会社), 28. 6月, 1991 (28. 06. 91) & EP. A. 2. 387718									
<p><input checked="" type="checkbox"/> 図面の図面にも文献が関係している。</p> <p><input type="checkbox"/> パラグラフ11.1に一致する図面を参照。</p>										
<p>● 先行文献の番号グループ</p> <p>(1) 先行文献のある文書ではなく、一般技術的な要素を有するもの</p> <p>(2) 先行文献ではないが、国際特許分類に分類されたもの</p> <p>(3) 特許出願に必要と見られる先行技術の文書(特許)を有するもの</p> <p>特許(特許性)を有する文書(特許)を有するもの(特許性)を有するもの</p> <p>(4) 先行文献による発明、特許、特許出願に必要と見られるもの</p> <p>(5) 先行文献による発明、特許、特許出願の発明と見られるものの特許(特許性)を有するもの</p>										
<p>国際特許を提出した日</p> <p>1993. 11. 03</p>										
<p>発明者及び発明者 日本国特許庁 (ISA/JPI) 東京都千代田区千代田区役所3丁目4番3号</p>										
<p>国際特許出願の発明</p> <p>07.1.293</p>										
<p>特許庁審査部 (特許のある職員)</p> <p>後 援 団 体</p> <p>東京大学 03-3511-1101 内線 2464</p>										

特許PCT:ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

国 際 情 報 会		国際出版番号 PCT/JF 93 / 02108
C (附8) 掲載すると認められる文庫		
引当文庫の サブタイトル	引当文庫名 及び一部の箇所が掲載するとともに、その掲載する箇所の提示	掲載する 頁数の範囲の番号
Y A		1-5, 9-14 6-8
A	JF, A, 55-169437 (株式会社 リコー), 11. 12月, 1980 (11, 12, 80) (フアイリーなし)	5-8
A	JF, A, 3-174436 (ヘヤスト・アクアエングゼルシャフト), 29. 7月, 1991 (29, 07, 91) 85F, A2, 416570 & D2, A1, 3929691	5-8

国政PCT/ISA/210（第3ページの概要）（1993年7月）

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.